

DOI: 10.13208/j.electrochem.170711

Artical ID:1006-3471(2018)03-0285-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(3): 285-291

Http://electrochem.xmu.edu.cn

金属线电极分形生长的模拟

丁莉峰*,毛沛元,程 军,牛宇岚,文字浩,程 玮

(太原工业学院化学与化工系,山西 太原 030008)

摘要:电沉积金属过程中,阴极沉积的金属边缘会出现包括枝晶生长在内的许多复杂形态,这会严重影响电沉积产品的质量和加工过程中的电流效率.对枝晶分形生长的过程以及形貌进行研究,可以实现对沉淀物的可控生长.本研究使用 Python 和 Matlab 软件相互结合,基于扩散限制凝聚(DLA)模型,建立平行线电极电沉积的模型.通过分析不同粒子数、沉积概率、电极间距、运动步长、定向漂移条件下的分形生长的变化规律,以及模拟参数与实际电沉积因素对分形生长影响的内在联系,发现只要合理控制模拟的粒子数、沉积概率、线电极间距、运动步长、定向漂移概率参数即可与实际电化学体系的浓度和沉积时间、还原概率、两极间距、温度和电压、电极的相对位置和形状一一对应,从而模拟得到跟实际电沉积接近的分形图,最终可实现对分形生长的可控操作,对分形生长在工业电沉积等方面应用有很大的意义.

关键词:金属线电极;分形生长;电沉积;分形维数

中图分类号: O646;TM015

文献标识码: A

在湿法电沉积制造金属锰、铜、镍、锌等过程中,阴极板边缘形成的大量枝晶会引起电流效率降低、电极间短路等问题^[1-5].在电化学沉积过程中,沉积产物的形貌随着电沉积条件的改变而改变,如外加电压、电解液浓度、溶液的温度等改变时,会产生更多不同形态的沉积物^[6-8].因此,分析沉积物的形成机制以及演化规律,对调控非平衡条件下的分形生长特征有着重要意义.研究复杂体系电沉积枝晶生长的原因,实现阴极板边缘枝晶的可控生长已成为目前的研究难点^[9-11].

很多学者已经对分形生长进行了大量研究.王桂峰等研究了金属镍点电极电沉积的分形实验,发现随着温度上升、电压的提高、溶液浓度的增大,沉积物由开放型转变为致密型,枝晶的分形维数也随之增大^[12].刘润等模拟了金属镍点阴极和点阳极电沉积中的分形生长,并分析了点电极分形生长机理^[13].熊晋等模拟了电镀锌在极板上平面切向中心和法向生长的两种生长方式,其形貌图与 DLA 模型的性质大致相同^[14].Sun 和 Nakouzi 等

研究 Pb-Sn 二元合金电沉积实验的演化形态,沉积物的形态从枝晶发展到分形结构等,并发现出现各种形态归因于粒子运输方式不同^[15].王桂峰等研究了粒子移动速度、粒子结合概率等对平行板电极电沉积金属镍的模拟影响.其中,粒子速度用像素点代替,随着粒子移动速度的加快,所得到的粒子簇的形貌由疏松分枝逐步发展为致密结构^[16].陈劲松研究了电化学沉积法制备镍枝晶,发现不同的电沉积参数电流密度、镍离子浓度以及电解液温度,均对最终形成的枝晶产物的微观形貌产生显著影响^[17].Wang 和 Cheng 等研究了电沉积锌的枝晶生长机理,并提出了抑制枝晶生长的相关解决方案^[18].综上,目前对分形点电极的实验和模拟研究较为深入,而对线电极的模拟和实验研究较少,仅仅停留在制备一些金属上,并没有相关解释其生长机制.

因此,为了简化复杂体系,本文将阴极板边缘看作线电极,探索线电极的枝晶分形生长机制.本文基于扩散限制凝聚模型(diffusion-limited aggre-

收稿日期: 2017-07-11, 修订日期: 2017-08-18 * 通讯作者, Tel: (86)15234115898, E-mail: happydlf@163.com

国家自然科学基金青年基金项目 (No. NSFC51604180)、山西省应用基础研究计划项目面上青年基金项目 (No. 201701D221036)、山西省高等学校大学生创新创业训练项目 (No. 201614101009)、太原工业学院教学改革研究项目 (No. 2015YJ08)及太原工业学院青年学术带头人支持计划资助

gation, DLA 模型)^[19], 采用 Python 软件模拟金属线电极分形生长形貌图, 用 Matlab 软件分析其分形变化规律特征. 将分形生长的模拟参数与实际电沉积因素一一对应, 建立两者之间的内在关联, 实现可控的分形生长, 这对工业电沉积过程中分形生长的调控应用有很大的意义.

1 分形生长的模拟方法

采用 Python 软件模拟了粒子在不同条件下分形生长的形貌图, 用 Matlab 软件将模拟的形貌图进行分形维数的计算分析. 基于 DLA 模型, 建立了线电极电沉积的模型^[20]. 模拟原理如下: 计算机在一个 500×500 的阵列上进行模拟, 把阴极看作一条直线, 阳极看作是与阴极平行且相隔一定距离的另一条直线. 在阳极线上, 随机产生一个粒子, 粒子可以在平面内自由移动, 最终在阴极上沉积形成粒子簇. 采用 Python 软件按照上述思路进行编程, 其程序框图见图 1, 运行后的主界面见图 2.

2 分形生长的模拟结果及分析

2.1 粒子数对分形生长模拟的影响

粒子数对线电极二维分形生长的影响示于图 3. 模拟过程中, 固定参数沉积概率 100%、线电极间距为 500、粒子运动速度为 1 步长. 模拟过程中的粒子数表示溶液的浓度和电沉积时间, 溶液浓度越高或沉积时间越长, 沉积的粒子数也越多. 从图 3 中的模拟结果可知, 粒子的生长方向是由粒子产生线方向指向粒子沉积线方向. 图 3 中, 随着粒子数的增加, 粒子簇^[21-22]的高度也逐渐增高, 而实际电沉积过程中随着浓度的增加或者时间的延长, 沉积层也逐渐变厚^[23], 因此模拟结果与电沉积的理论是一致的. 沉积层中粒子早期就有个别分支停止生长, 表现出明显的屏蔽效应^[24], 见图 3A 中的红色圆圈区域标识. 同时, 随着粒子数增多, 沉积层内部的孔洞结构(敞开空间)增多, 见图 3F 中红色方框区域标识. 利用计盒维数法^[25-26]计算分析了形貌图的分形维数^[27], 其粒子数和分形维数的关系图, 见图 4. 沉积粒子数为 3000 到 8000 时, 分形维数随着粒子数的增多而逐渐增加, 且基本在 1.57 ~ 1.78 之间变化.

2.2 沉积概率对分形生长模拟的影响

在电沉积过程中, 金属阳离子向阴极移动, 在阴极上得到电子而被还原成原子. 但在还原过程中, 并非所有的粒子都被还原, 而是有着一定的还

原概率. 在此, 用沉积概率^[28]表示还原概率, 探讨不

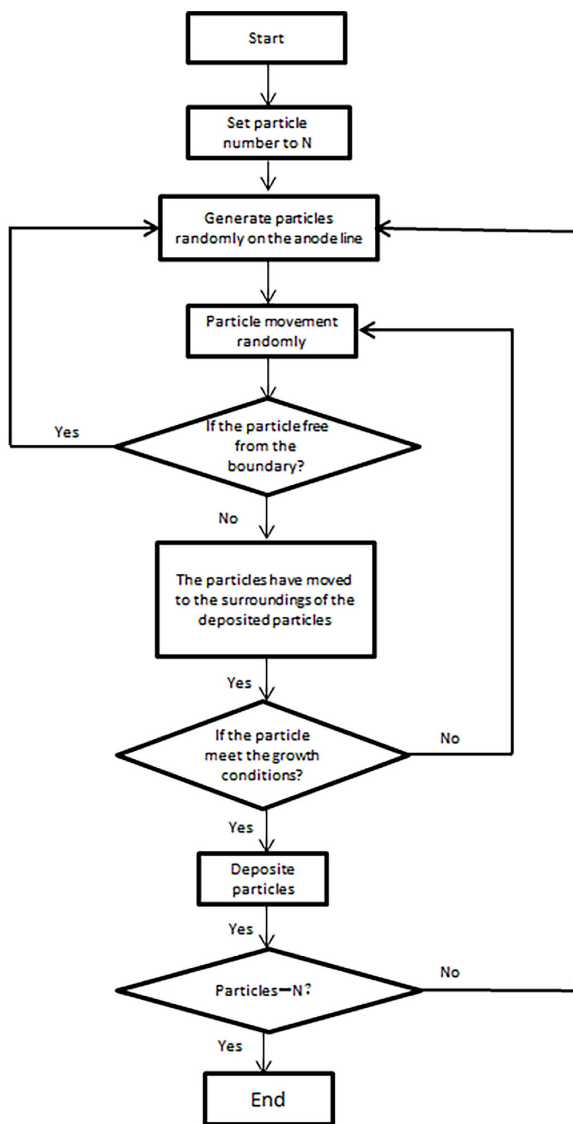


图 1 线电极分形生长的程序框图

Fig. 1 The diagram for fractal growth of wire electrode

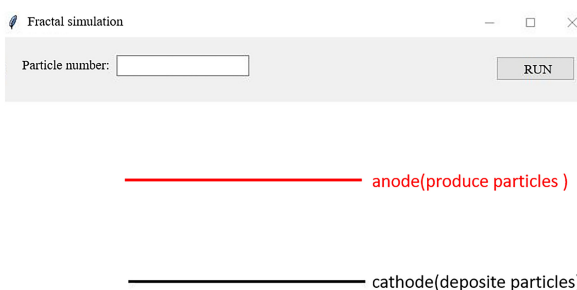


图 2 线电极分形生长的程序界面

Fig. 2 The program interface for fractal growth of wire electrode

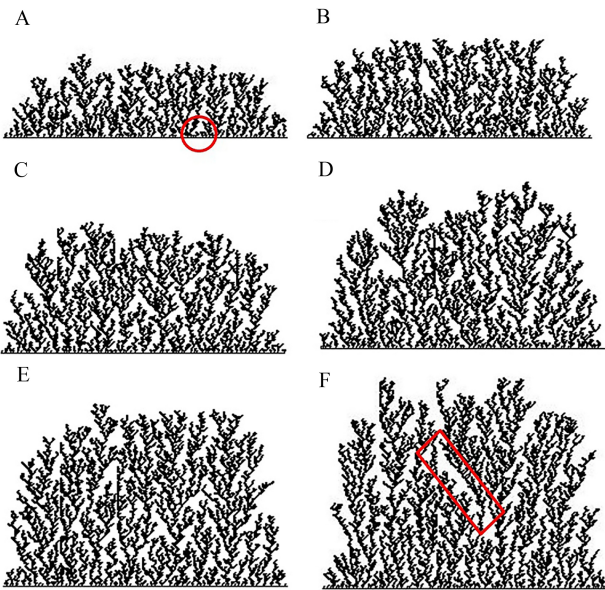


图 3 粒子数对模拟结果的影响 A. 3000;B. 4000;C. 5000; D. 6000;E. 7000;F. 8000

Fig. 3 Effect of the particles' number on simulated results A: 3000;B: 4000;C: 5000;D: 6000;E: 7000;F: 8000

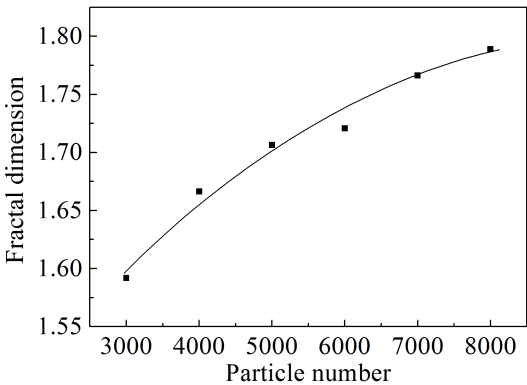


图 4 粒子数与分形维数的关系

Fig. 4 The relationship between the particles' number and the fractal dimension

同沉积概率对金属线沉积的影响. 图 5 为不同沉积概率下分形生长的形貌图, 其中固定参数沉积粒子数为 5000、线电极间距为 500、粒子运动速度为 1 步长.

从图 5 可知, 得到的粒子的形貌图呈现由致密紧凑结构逐步变为疏松分枝结构, 粒子高度随之变高. 分析认为沉积概率低至 20%时, 粒子在平面内随机移动概率增大, 进而增大了粒子在沉积层内部区域生长的概率, 可以得到如图 5A 的致密紧凑的形貌图. 当沉积概率增大到 40%~100%时,

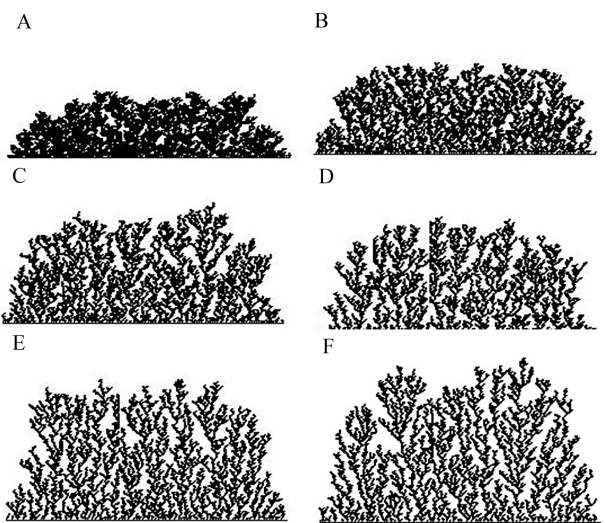


图 5 沉积概率对模拟结果的影响 A. 20%;B. 40%;C. 50%;D. 60%;E. 80%;F. 100%

Fig. 5 Effect of the sedimentary probability on simulated results A. 20%; B. 40%; C. 50%; D. 60%; E. 80%; F. 100%

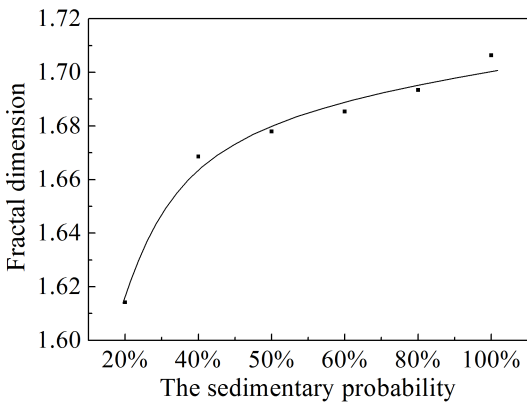


图 6 沉积概率与分形维数的关系

Fig. 6 The relationship between the sedimentary probability and the fractal dimension

其沉积形貌明显变的疏松. 从图 6 可知, 随着沉积概率由 20%增大到 40%, 粒子的分形维数由 1.61 增加到 1.66. 当沉积概率大于 40%, 分形维数稳定在 1.66 到 1.72 之间. 这说明沉积概率大于 40%以后, 沉积层的屏蔽作用明显增大, 粒子在沉积层外生长更加容易, 分形维数几乎不变.

2.3 线电极间距对分形生长模拟的影响

图 7 研究了电极间距对线电极分形生长的影响. 其中参数固定为沉积概率 100%、运动步长为 1. 在模拟过程中电极间距代表电沉积过程中阴、

阳两极之间的距离. 从图 7 可知, 两个电极间距为 50 时, 沉积层的高度较低, 且沉积层内部均为较小的粒子簇. 随着两个电极之间的距离增大到 300 时, 沉积层内部结构明显增多, 部分粒子簇分形特征明显. 分析认为, 电极间距较小时, 实际生长的粒子簇较少且容易出现两个电极相连的“短路”现象; 电极间距增大, 沉积层的屏蔽作用加大, 分形特征明显.

图 8 显示了随着线电极间距的增大, 分形维数变大, 电极间距为 300 比电极间距 50 的分形维数增加了 17.8%. 这进一步验证了电极间距加强了粒子簇分形特征. 线电极距离短, 粒子随机运动到达沉积线粒子层的时间短. 这样随着粒子运动范围减小, 会逐步发展为不完全随机运动, 而不会在两个电极线之间的大平面内随机移动. 因此, 固定

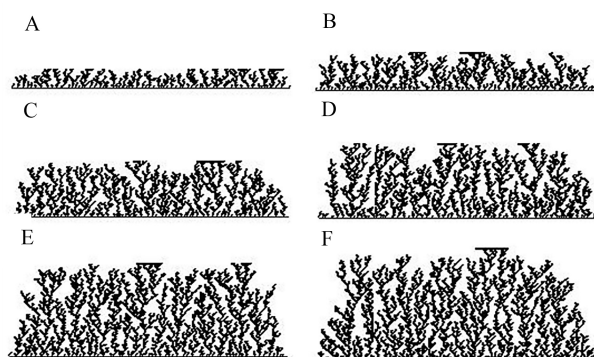


图 7 线电极间距对模拟结果的影响 A. 50; B. 100; C. 150; D. 200; E. 250; F. 300
Fig. 7 Effect of the wire electrodes' splicing on simulated results A. 50; B. 100; C. 150; D. 200; E. 250; F. 300

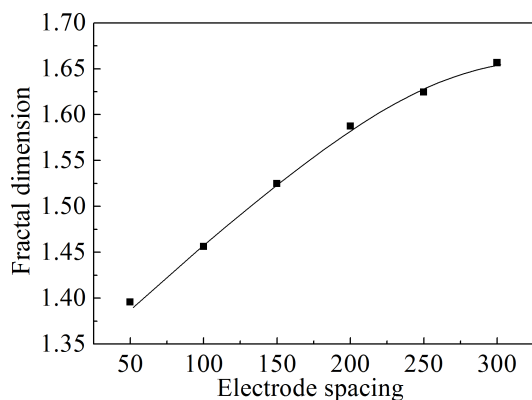


图 8 线电极间距与分形维数的关系
Fig. 8 The relationship between the wire electrodes' spacing and the fractal dimension

沉积的粒子数, 需要适当的电极间距.

2.4 运动步长对分形生长模拟的影响

实际电沉积体系中温度和电压对分形生长的沉积速度具有明显的影响^[29], 在计算机模拟中通过改变粒子的运动步长, 进而改变溶液中离子的电沉积速率. 图 9 研究了运动步长对线电极分形生长的影响. 其中, 参数固定沉积粒子数为 5000、沉积概率为 100%、线电极间距为 500. 从图 9A 可知, 粒子在枝干上凝聚生长, 生长稀疏; 随着运动步长的增大, 所得到的沉积层粒子簇的形貌由疏松分枝逐步发展为致密紧凑结构. 当运动步长为 3 时, 见图 9C, 呈现出枝干饱和, 粒子簇致密, 粒子几乎全部集中在了内层凝聚点. 分析认为, 当粒子移动步长增加, 粒子沉积速度也加快, 粒子的屏蔽作用减弱, 粒子进入内层凝聚点更加容易, 沉积层的高度减小; 同时, 随着粒子运动步长增大, 粒子运动容易漂移出生长线, 则粒子重新产生粒子, 进行计算, 使模拟循环次数增多. 从图 10 可知, A 图的分形维数为 1.67, B、C 图的分形维数稳定在 1.53 ~ 1.55 之间.

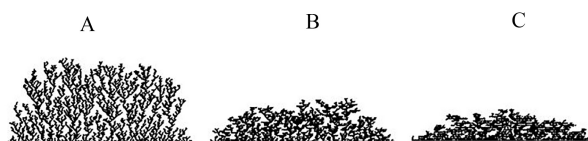


图 9 运动步长对模拟结果的影响 A. 1; B. 2; C. 3
Fig. 9 Effect of the motion step on simulated results A. 1; B. 2; C. 3

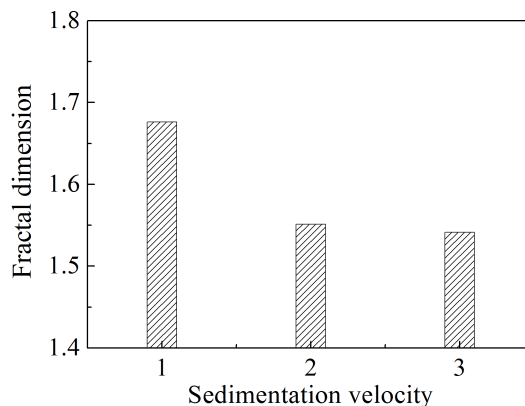


图 10 运动步长与分形维数的关系
Fig. 10 The relationship between the motion step and the fractal dimension

2.5 定向漂移对分形生长模拟的影响

在线电极电沉积的实验中,当两个线电极的形状或两者之间的相对位置发生变化时,电场方向会发生变化.荷电粒子沿电场方向定向漂移,因此各个运动方向上粒子的漂移概率随之不同.图 11 分别为粒子定向向左漂移、正常生长、向右漂移的模拟图,图中两电极平行但不完全相对.其中,固定参数粒子数为 2000,沉积概率为 100%,步长为 1,线电极之间的距离为 500.

用定向漂移来描述电场方向对离子沉积的影响.实际电沉积过程中粒子迁移受到电场力的作用,在电场力的作用下向两极移动,在金属丝上沉积.当阴阳两线电极处于平行位置且不完全相对时,两电极的电场方向会不完全垂直.因此粒子会沿电场方向漂移,生长会出现一定的偏移,这与图 11 模拟的结果一致.经计算除定向漂移不一致外,固定其它条件,向左、向右漂移和正常生长形貌图的分形维数稳定在 1.68~1.69.所以定向漂移只改变沉积形貌图的形状,对分形维数几乎没有影响.

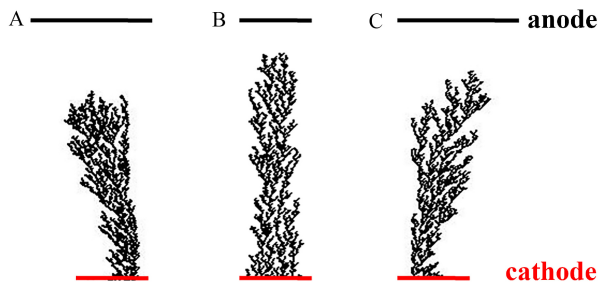


图 11 定向漂移对模拟结果的影响 A. 向左偏移;B. 正常生长;C. 向右偏移

Fig. 11 Effect of the oriented drift on simulated results
A. shifting to the left; B. normal growth; C. shifting to the right

2.6 模拟和实验的分形图对比

图 12A 为模拟图,图 12B 为实验图,图 12C 是图 12B 进行了处理后的实验图,用来计算实验图的分形维数.对比图 12A 和 12C 发现,模拟图和实验图都存在明显的屏蔽作用,且两者的图形比较吻合,但模拟图中沉积层内部孔洞结构较小,生长较为密集,实验图中分形生长分支明显,枝条粗大.这种模拟结果和实验结果的不一致主要是由生长过程中的随机性引起的.作者认为,计算机随

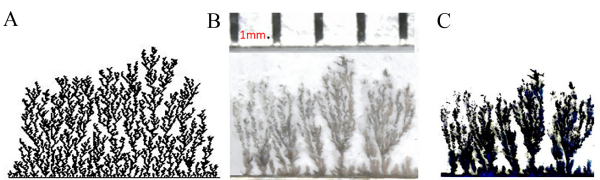


图 12 理论模拟和实验生长的分形图对比
A. 沉积粒子数为 5000,沉积概率为 100%的分形生长模拟分形图;B. 外加电压为 45 V, CuSO_4 为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,阴阳极间距 20 mm,电沉积 120 s 后,金属线电极铜分形生长实验的局部放大图;C. 计算分形维数用的实验图

Fig. 12 Comparison in fractal graphs obtained by theoretical modeling and experimental growth
A. fractal simulation graph with 5000 particles' number and 100% deposition probability; B. the enlarged part of experimental graph (45 V external voltage, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4$, 20 mm the electrode spacing, and 120 s electrodeposition time); C. experimental graph for calculating fractal dimension

机生长是理想的随机状态,而实验图中随机生长受溶液挥发、溶液搅拌不均匀等影响较大,故模拟图和实验图存在一定的差异.经计算,图 12A 的分形维数为 1.71,图 12C 的分形维数为 1.72,模拟和实验图的分形维数非常接近.因此线电极分形模拟对实验电沉积的分形生长形貌模拟有着具体的指导意义.

3 结 论

本研究采用 Python 软件对 DLA 模型从粒子数、沉积概率、线电极间的运动步长、定向漂移方面进行了改进,对金属线电极的电沉积产物形貌进行了计算机模拟研究.模拟结果对实际实验有很好的指导作用,研究表明,只要合理控制模拟的粒子数、沉积概率、线电极间距、运动步长、定向漂移概率等参数就可以模拟得到跟实际电沉积接近的分形图.模拟分形可以为进一步解释实际金属电沉积体系分形生长原因提供理论依据.

本研究建立的计算机模型与实际电沉积尚存在着一定的差距,例如实验过程中不可避免的蒸发现象,特别在温度较高时更为突出,这一点在模拟中就无法得到体现.另外,由于电沉积物有多重标度性的特征,对它的研究不能停留在宏观层面,应当在微观或者原子聚集的层次去研究分形生长形貌产生的原因.

参考文献(References):

- [1] Ding L F, Fan X, Du J, et al. Influence of three N-based auxiliary additives during the electrodeposition of manganese[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 130(4):34-41.
- [2] Brady R M, Ball R C. Fractal growth of copper electrodeposits[J]. Nature, 1984, 309(5965): 225-229.
- [3] Imre A R, Balazs L. Fractal behavior of tree-like nickel and cobalt electrodeposits[J]. Fractals, 2000, 8(4): 349-353.
- [4] Fan Z B(范宗波). Quasi-one dimensional metal fractal growth and its application in supercapacitors[D]. Chongqing: Chongqing University(重庆: 重庆大学), 2015.
- [5] Meng X L(孟宪玲), Yang H B(杨化滨), Yang E D(杨恩东), et al. Preparation and electrochemical performance of Zn-La alloys[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2003, 9(2): 133-138.
- [6] Nakouzi E, Sultan R. Fractal structures in two-metal electrodeposition systems I: Pb and Zn[J]. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science, 2011, 21(4): 043133.
- [7] Nakouzi E, Sultan R. Fractal structures in two-metal electrodeposition systems II: Cu and Zn[J]. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science, 2012, 22(2): 023122.
- [8] Zhang H D(张皓东), Xie G(谢刚), Li R X(李荣兴), et al. Dendrite growth of metal zinc in electrodeposition process [J]. Chemical Research(化学研究), 2005, 16(1): 52-54.
- [9] Ding L F(丁莉峰). Study on nonlinear kinetics during electro-synthesis of metal Mn and KMnO_4 [D]. Chongqing: Chongqing University(重庆: 重庆大学), 2014.
- [10] Ghosh A, Batabyal R, Das G P, et al. An extended fractal growth regime in the diffusion limited aggregation including edge diffusion[J]. AIP Advances, 2016, 6(1): 1-2.
- [11] Milchev A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2008, 44(6): 619-645.
- [12] Wang G F(王桂峰), Huang Y H(黄因慧), Tian Z J(田宗军), et al. Fractal dimension of dendritic growth of metal Ni in electrodeposition[J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 2008, 32(8): 16-19.
- [13] Liu R(刘润), Gong K(宫凯). Fractal growth of Ni dendrite in electrodeposition[J]. Journal of Materials Science & Engineering(材料科学与工程学报), 2009, 27(6): 902-905.
- [14] Xiong J(熊晋), Xu X Z(徐献芝), Li F(李芬), et al. Computer simulation on the fractal growth of electrolytic zinc [J]. Electronic Technology(电子技术), 2011, 38(12): 23-24.
- [15] Sun B, Zou X W, Jin Z Z. Morphological evolution in the electrodeposition of the Pb-Sn binary system[J]. Physical Review E, 2004, 69(6): 067202.
- [16] Tian Z J(田宗军), Wang G F(王桂峰), Huang Y H(黄因慧), et al. Dendrite growth in electrode position at various concentration of electrolyte[J]. Materials for Mechanical Engineering(机械科学与技术), 2008, 27(11): 1266-1270.
- [17] Chen J S(陈劲松). Preparation of nickel dendritic crystal by electrochemical deposition method [J]. Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2013, 42(6): 1237-1240.
- [18] Wang K, Pei P, Ma Z, et al. Dendrite growth in the recharging process of zinc-air batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(45): 22648-22655.
- [19] Witten T A, Sander L M. Diffusion-limited aggregation [J]. Physical Review B, 1983, 27(9): 5686-5697.
- [20] Wang G F(王桂峰). Fractal study on dendritic growth of metal Ni in electrodeposition process[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics(南京: 南京航空航天大学), 2007.
- [21] Zhang H D(张皓东), Xie G(谢刚), Li R X(李荣兴), et al. Computer simulation of two-dimensional dendritic crystal growth in metal electrodeposition with parallel plate as cathode[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology)(昆明理工大学学报(理工版)), 2005, 30(3): 31-34.
- [22] Matsushita M, Hayakawa Y, Sawada Y. Fractal structure and cluster statistics of zinc-metal trees deposited on a line electrode[J]. Physical Review A, 1985, 32(6): 3814-3816.
- [23] Tian Z J(田宗军), Wang G F(王桂峰), Huang Y H(黄因慧), et al. Numerical simulation of Ni dendrite fractal growth in jet-electrodeposition[J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 2009, 33(9): 41-43.
- [24] Shaikh Y H, Khan A R, Pathan J M, et al. Fractal pattern growth simulation in electrodeposition and study of the shifting of center of mass[J]. Chaos, Solitons & Fractals, 2009, 42(5): 2796-2803.
- [25] Li J, Du Q, Sun C X. An improved box-counting method for image fractal dimension estimation[J]. Pattern Recognition, 2009, 42(11): 2460-2469.
- [26] Fernández-Martínez M, Sánchez-Granero M A. A new fractal dimension for curves based on fractal structures[J]. Topology and its Applications, 2016, 203(SI): 108-124.
- [27] Heinson W R, Sorensen C M, Chakrabarti A. Does shape anisotropy control the fractal dimension in diffusion-limited cluster-cluster aggregation[J]. Aerosol Science and Technology, 2010, 44(12): i-iv.
- [28] Nikiforov V V. Reasons for the low deposition probability

ty of metal adatom layers at single-crystal semiconductor electrodes[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2005, 41(2): 213-213.

[29] Wang G F(王桂峰), Huang Y H(黄因慧), Tian Z J(田宗

军), et al. Fractal growth of Ni dendrite in electrode position under various temperatures[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering(机械科学与技术) 2009, 28(10): 1303-1307.

Simulation of Fractal Growth on Metal Wire Electrode

DING Li-feng*, MAO Pei-yuan, CHENG Jun, NIU Yu-lan, WEN Yu-hao, CHEN Wei

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan institute of technology,
Taiyuan 030008, Shanxi, China)

Abstract: During processes of metal electrodeposition, there exist many complex morphological forms such as dendritic growing in the cathode deposited metal edge, which will seriously affect the quality of the electrodeposited product and current efficiency during machining. Investigations on dendritic crystal growing process and morphology could help controlling growth of electrolysis precipitate. In this work, Python and Matlab softwares were used, and the model of parallel electrode electrodeposition was established based on the diffusion-limited aggregation (DLA) model. By analyzing the law of fractal growth at different conditions of the particles number, probability, electrode spacing, the movement step length and orientation drift, and the inner link between simulation parameters and practical factors that affect fractal growth of electrodeposition, it was found that the simulation results can match the actual parameters by controlling the simulation parameters such as particles number, wire electrode spacing, movement step length and orientation drift probability. The inner connection between simulated parameters and actual electrodeposition factors is discussed. Finally, the specific electrodeposition experiments can be simulated by changing the computer variables, which is controllable and crucial to applying the fractal growth to industry electrolysis.

Key words: wire electrode; fractal growth; electrodeposition; fractal dimension